



(19) BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND

DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

(12) **Offenlegungsschrift**
(10) **DE 101 21 503 A 1**

(51) Int. Cl.⁷:
H 01 G 4/12
H 01 G 4/30

(21) Aktenzeichen: 101 21 503.7
(22) Anmeldetag: 3. 5. 2001
(43) Offenlegungstag: 10. 1. 2002

DE 101 21 503 A 1

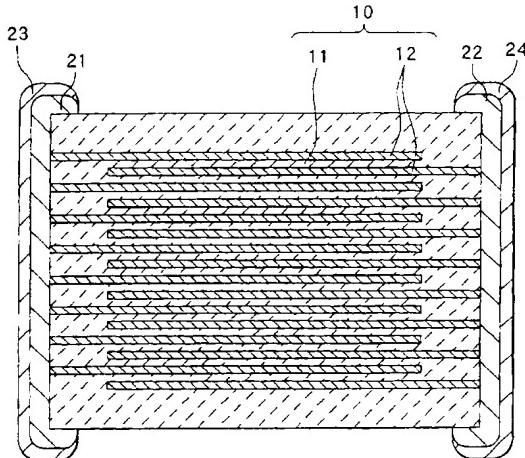
(30) Unionspriorität: 224619/00 20. 06. 2000 JP 97381/01 22. 02. 2001 JP	(72) Erfinder: Sato, Shigeki, Tokio/Tokyo, JP; Terada, Yoshihiro, Tokio/Tokyo, JP; Fujikawa, Yoshinori, Tokio/Tokyo, JP
(71) Anmelder: TDK Corp., Tokio/Tokyo, JP	
(74) Vertreter: Patentanwälte MÜLLER & HOFFMANN, 81667 München	

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

(54) Dielektrische Keramik und elektronisches Bauteil mit einer solchen

(57) Es werden dielektrische Keramiken und elektronische Bauteile mit verbesserter IW-Lebensdauer, d. h. verbesselter Isolationswiderstand-Lebensdauer bei hohen Temperaturen, angegeben. Eine dielektrische Schicht in einem Kondensator besteht aus einer dielektrischen Keramik, die BaTiO₃ als Hauptkomponente enthält, einer ersten Hilfskomponente, die mindestens eines der Elemente Mg, Ca, Ba, Sr und Cr enthält, einer zweiten Hilfskomponente, die SiO₂ enthält, einer dritten Hilfskomponente, die mindestens eines der Elemente V, Mo und W enthält, und einer vierten Hilfskomponente, die mindestens eines der Elemente Er, Tm, Yb, Y, Dy und Ho enthält. Der zahlenmäßige Anteil von Kristallteilchen mit Leerstellen beträgt in dieser dielektrischen Keramik 10% oder weniger, und der mittlere Kristallteilchendurchmesser beträgt vorzugsweise 0,1 µm und nicht mehr als 0,7 µm. Dadurch ist die IW-Lebensdauer verbessert. Vorzugsweise werden als Ausgangsmaterial BaTiO₃-Pulver verwendet, die durch einen Oxalatprozess oder ein Festphasenverfahren synthetisiert wurden und ein Ba/Ti-Verhältnis von mehr als 1 und weniger als 1,007 aufweisen.



DE 101 21 503 A 1

DE 101 21 503 A 1

Beschreibung

- [0001] Die Erfindung betrifft dielektrische Keramiken, die Bariumtitanat als Hauptkomponente enthalten, und ein elektronisches Bauteil mit einer dielektrischen Schicht aus einer solchen dielektrischen Keramik.
- 5 [0002] In den letzten Jahren wurden elektronische Geräte wegen immer ausgeklügelterer IC's (Integrated Circuits), LSIs (Large Scale Integrated Circuits) usw. immer kleiner. Einhergehend mit der Verkleinerung werden auch Kondensatoren, die elektronische Bauteile sind, immer kleiner, wobei insbesondere mehrschichtige Kondensatoren von Vorteil sind, so dass die Nachfrage nach diesen stark zunimmt. Z. B. sind bei einem bekannten mehrschichtigen Kondensator dielektrische Schichten verschachtelt mit Innenelektroden und Anschlusslektroden vorhanden. Ein mehrschichtiger Kondensator benötigt einen flachen Temperaturkoeffizienten der Kapazität in einem großen Temperaturbereich zwischen -55°C und 125°C oder gar 150°C, wobei sich der Isolierwiderstand (IR), der sich aus der Benutzung des Kondensators bei hoher Temperatur ergibt, nicht verschlechtert.
- 10 [0003] Die Eigenschaften eines mehrschichtigen Kondensators hängen stark von den Eigenschaften der dielektrischen Schicht aufbauenden dielektrischen Keramik ab. Z. B. sind Bariumtitanat als Hauptkomponente enthaltende dielektrische Keramiken als solche mit hoher Dielektrizitätskonstante bekannt, jedoch wurden in jüngerer Zeit auch dielektrische Keramiken entwickelt, deren Temperaturkoeffizient der Kapazität dadurch abgeflacht wurde, dass zu Bariumtitanat verschiedene Hilfskomponenten zugesetzt wurden. Als solche dielektrische Keramiken sind z. B. solche mit ungleichmäßiger Struktur angegeben, bei denen Zusatzstoffe teilweise in Kristallteilchen aus Bariumtitanat eindiffundiert sind (siehe Key Engineering Materials, Vols. 157-158 (1999), S. 17-24). Ebenfalls wurden dielektrische Keramiken mit doppelter Teilchenstruktur, die allgemein als Kern-Schale-Struktur bezeichnet wird, angegeben, bei denen am Außenumfang von Kristallteilchen aus Bariumtitanat ein Diffusionsbereich von Zusatzstoffen ausgebildet ist (siehe Key Engineering Materials, Vols. 157-158 (1999), S. 9-16).
- 15 [0004] Zu Verfahren zum Synthesieren von dielektrischen Keramiken aufbauenden Bariumtitanatpulvern gehören z. B. ein Festphasenverfahren, ein Oxalatprozess, ein Verfahren gemeinsamer Ausfällung, ein Alkoxidprozess, Hydrothermalsynthese usw. Jedoch wurde in jüngerer Zeit versucht, Pulver von Bariumtitanat mit kleinerem Teilchendurchmesser auszubilden, um mehrschichtige Kondensatoren immer flacher zu machen und sie für kleinere Größe und höhere Kapazität mit noch mehr Schichten zu versehen. Daher wurden durch Hydrothermalsynthese synthetisierte Bariumtitanatpulver verwendet, da dadurch Pulver mit kleinem Durchmesser erhalten werden können. Jedoch wurde berichtet, dass dann, wenn Bariumtitanatpulver durch Hydrothermalsynthese synthetisiert werden, das Eindringen von Wasserstoffionen (H^+) während der Synthese zu Leerstellen betreffend Barium (Ba) oder Titan (Ti) führt (siehe Journal of the Korean Physical Society, Vol. 32, Feb. 1998, S. 5260-264 sowie Journal of the European Ceramic Society 9 (1992), S. 41-46). Ferner geben diese Literaturstellen an, dass die Verwendung von durch Hydrothermalsynthese synthetisierten Bariumtitanatpulvern zu einer Wanderung von Defekten während einer Wärmebehandlung und während des Sinterns führt, wodurch Leerstellen erzeugt werden, die einen Einfluss auf die Kristallisierbarkeit und die dielektrischen Eigenschaften des Bariumtitanats in dielektrischen Keramiken ausüben. Durch Ausführen von Versuchen haben die Erfinder das Ergebnis erhalten, dass dann, wenn durch Hydrothermalsynthese synthetisierte Bariumtitanatpulver verwendet werden, der Isolationswiderstand bei Belastung unter hoher Temperatur schnell abnahm, d. h. die sogenannte IW-Lebensdauer kurz war.
- 20 [0005] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine dielektrische Keramik mit verbesserter IW-Lebensdauer sowie ein elektronisches Bauteil unter Verwendung einer solchen dielektrischen Keramik zu schaffen.
- 25 [0006] Diese Aufgabe ist hinsichtlich der dielektrischen Keramik durch die Lehre des beigefügten Anspruchs 1 gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen und Weiterbildungen sind Gegenstand der abhängigen Ansprüche 2 bis 6. Das erfundungsgemäße elektronische Bauteil gemäß Anspruch 8 zeichnet sich dadurch aus, dass es eine erfundungsgemäße dielektrische Keramik enthält.
- 30 [0007] Andere und weitere Aufgaben, Merkmale und Vorteile der Erfindung werden aus der folgenden, anhand von Figuren veranschaulichten Beschreibung vollständiger erkennbar werden.
- 35 [0008] Fig. 1 ist eine Schnittansicht des Aufbaus eines mehrschichtigen Kondensators unter Verwendung einer dielektrischen Keramik gemäß einem Ausführungsbeispiel der Erfindung:
- [0009] Fig. 2 zeigt eine Elektronenbeugungs-Photographie von Ausgangsmaterialpulvern aus Bariumtitanat, das gemäß einem Ausführungsbeispiel der Erfindung durch einen Oxalatprozess synthetisiert wurde;
- 40 [0010] Fig. 3 zeigt eine TEM-Photographie der Feinstruktur des in Fig. 2 dargestellten Ausgangsmaterialpulvers von Bariumtitanat (Maßstab: 14 nm = 20 nm);
- [0011] Fig. 4 zeigt eine TEM-Photographie, die vergrößert einen Teil der Fig. 3 zeigt (Maßstab: 18,5 mm = 5 nm);
- [0012] Fig. 5 zeigt zum Vergleich eine Elektronenbeugungs-Photographie von Ausgangsmaterialpulvern aus Bariumtitanat, das durch Hydrothermalsynthese synthetisiert wurde;
- 45 [0013] Fig. 6 zeigt eine TEM-Photographie der Feinstruktur der in Fig. 5 dargestellten Ausgangsmaterialpulver aus Bariumtitanat (Maßstab: 13,5 nm = 20 nm);
- [0014] Fig. 7 zeigt eine TEM-Photographie, die vergrößert einen Teil der Fig. 6 zeigt (Maßstab: 18,5 mm = 5 nm);
- [0015] Fig. 8 zeigt eine TEM-Photographie der Feinstruktur einer dielektrischen Keramik gemäß einem Beispiel 1 der Erfindung (Maßstab: 7 mm = 200 m);
- 50 [0016] Fig. 9 zeigt eine TEM-Photographie, die vergrößert einen Teil der Fig. 8 zeigt (Maßstab: 9 mm = 100 nm);
- [0017] Fig. 10 zeigt eine TEM-Photographie der Feinstruktur einer dielektrischen Keramik gemäß einem Vergleichsbeispiel 1 (Maßstab: 7 mm = 200 nm);
- [0018] Fig. 11 zeigt eine TEM-Photographie, die vergrößert einen Teil der Fig. 10 zeigt (Maßstab: 8 mm = 100 nm);
- [0019] Fig. 12 zeigt eine TEM-Photographie der Feinstruktur einer dielektrischen Keramik gemäß einem Beispiel 3 der Erfindung (Maßstab: 7 mm = 200 nm);
- 55 [0020] Fig. 13 zeigt eine TEM-Photographie, die vergrößert einen Teil der Fig. 12 zeigt (Maßstab: 8 mm = 100 nm);
- [0021] Fig. 14 zeigt eine TEM-Photographie der Feinstruktur einer dielektrischen Keramik gemäß einem Vergleichsbeispiel 3 und (Maßstab: 8 mm = 500 nm)

DE 101 21 503 A 1

[0022] Fig. 15 zeigt eine TEM-Photographie, die vergrößert einen Teil der Fig. 14 zeigt (Maßstab: 8 mm = 100 nm).

[0023] Nachfolgend wird ein Ausführungsbeispiel der Erfindung unter Bezugnahme auf die Zeichnungen im Einzelnen beschrieben.

Aufbau der dielektrischen Keramik

5

[0024] Wie es in der folgenden Tabelle 1 angegeben ist, enthält eine dielektrische Keramik gemäß einem Ausführungsbeispiel der Erfindung Bariumtitanat als Hauptkomponente und vorzugsweise ferner eine erste bis vierte Hilfskomponente.

10

Tabelle 1

Hauptkomponente	BaTiO ₃	
erste Hilfskomponente	mindestens eines der Elemente Mg, Ca, Ba, Sr und Cr	
zweite Hilfskomponente	(Ba, Ca, Sr, Mg, Li B) _x SiO _{2+x}	15
dritte Hilfskomponente	mindestens eines der Elemente V, Mo und W	
vierte Hilfskomponente	mindestens eines der Elemente Er, Tm, Yb, Y, Dy und Ho	

[0025] Das die Hauptkomponente bildende Bariumtitanat verfügt über Perovskitstruktur, und es weist die stöchiometrische Zusammensetzung BaTiO₃ auf, wobei jedoch eine Abweichung hiervon vorliegen kann. Als Bariumtitanat wird in dieser Anmeldung auch solches Bariumtitanat verstanden, bei dem ein Teil des Bariums durch ein anderes Element, wie Strontium, Calcium oder Magnesium, ersetzt ist, wobei der Anteil dieses Elements im Bereich von bis zu 2 Atom% liegt, und es gehört solches Bariumtitanat dazu, bei dem Titan durch ein anderes Element, wie Zirkonium (Zr), Hafnium (Hf) oder Zinn (Sn) ersetzt ist, wobei der Anteil dieses Elements im Bereich von bis zu 2 Atom% oder weniger liegt.

20

[0026] Die Hilfskomponente wird dazu verwendet, den Temperaturkoeffizienten der Kapazität abzuflachen, und dazu gehört mindestens ein Element in der aus Magnesium, Calcium, Barium, Strontium und Chrom bestehenden Gruppe. Das Verhältnis der zur ersten Hilfskomponente gehörenden Elemente kann frei gewählt werden.

25

[0027] Die zweite Hilfskomponente ist ein Sinterhilfsstoff, und sie besteht hauptsächlich aus Siliciumoxid, wobei sie ferner mindestens ein Oxid eines Elements aus der aus Barium, Calcium, Strontium, Magnesium, Lithium und Bor bestehenden Gruppe enthalten kann. Diese zweite Hilfskomponente ist häufig glasförmig. Ein bevorzugter Wert von x in (Ba, Ca, Sr, Mg, Li B)_xSiO_{2+x} geht von 0,7 bis 1, 2, einschließlich, wobei ein bevorzugter Wert von 0,9 bis 1, 1, einschließlich, ist. Wenn x zu klein ist, d. h., wenn zu viel SiO₂ vorhanden ist, reagiert SiO₂ mit dem die Hauptkomponente bildenden Bariumtitanat, wodurch sich die dielektrischen Eigenschaften verschlechtern. Wenn x zu groß ist, steigt der Schmelzpunkt an, wodurch die Sintereigenschaften beeinträchtigt sind. Das Verhältnis von Barium, Calcium, Strontium und Magnesium innerhalb der zweiten Hilfskomponente kann frei gewählt werden.

30

[0028] Die dritte Hilfskomponente wird dazu verwendet, den Temperaturkoeffizienten der Kapazität bei der Curietemperatur oder darüber abzuflachen und die IW-Lebensdauer zu verlängern, und zu ihr gehört mindestens ein Element aus der aus Vanadium, Molybdän und Wolfram bestehenden Gruppe. Das Verhältnis der Elemente in dieser dritten Hilfskomponente kann frei gewählt werden.

40

[0029] Die vierte Hilfskomponente enthält mindestens ein Element aus der aus Erbium, Thulium, Ytterbium, Yttrium, Dysprosium und Holmium bestehenden Gruppe. Erbium, Thulium und Ytterbium werden dazu verwendet, die Curietemperatur anzuheben und den Temperaturkoeffizienten der Kapazität abzuflachen, und Yttrium, Dysprosium und Holmium werden dazu verwendet, den Isolationswiderstand und die IW-Lebensdauer zu verbessern. D. h., dass die vierte Hilfskomponente zweckabhängig ausgewählt wird. Obwohl das Verhältnis der Elemente in der vierten Hilfskomponente frei gewählt werden kann, sind insbesondere Ytterbium, Yttrium, Dysprosium und Holmium bevorzugt, da sie eine gute Wirkung erzielen können und billig sind.

45

[0030] Die erste, dritte und vierte Hilfskomponente existieren, in einigen Fällen, einzeln oder in gewisser Anzahl als Oxide, jedoch werden diese Hilfskomponenten, in anderen Fällen, eindiffundiert, so dass sie in einem Teil der Kristallteilchen aus Bariumtitanat vorliegen. Für das Oxid besteht keine Beschränkung auf das Oxid mit stöchiometrischer Zusammensetzung, sondern es kann eine Abweichung hiervon vorliegen.

50

[0031] Die Anteile der ersten bis vierten Hilfskomponente in Bezug auf 100 Mol Bariumtitanat als Hauptkomponente sind die folgenden. Vorzugsweise befindet sich der Anteil der ersten Hilfskomponente im Bereich von 0,1 bis 3 Mol, der Anteil der zweiten Hilfskomponente im Bereich von 2 bis 10 Mol, der Anteil der dritten Hilfskomponente im Bereich von 0,01 bis 0,5 Mol und der Anteil der vierten Hilfskomponente im Bereich von 0,5 bis 13 Mol, oder bevorzugter befindet sich der Anteil der ersten Hilfskomponente im Bereich von 0,5 bis 2,5 Mol, der Anteil der zweiten Hilfskomponente im Bereich von 2,0 bis 5,0 Mol, der Anteil der dritten Hilfskomponente im Bereich von 0,1 bis 0,4 Mol und der Anteil der vierten Hilfskomponente im Bereich von 2,0 bis 10 Mol. Bevorzugter betragen insbesondere die Anteile von Thulium und Ytterbium 7 Mol oder weniger auf 100 Mol Bariumtitanat als Hauptkomponente. Übrigens entsprechen die Molzahlen der ersten und zweiten Hilfskomponenten Werten hinsichtlich der Oxide MgO, CaO, BaO, SrO, Cr₂O₃, V₂O₅, MoO₃, WO₃, und die Molzahl der vierten Hilfskomponente entspricht einem Wert, der auf die Seltenerdatome bezogen ist.

55

[0032] Der Grund ist der folgende. Ein zu geringer Anteil der ersten Hilfskomponente erlaubt es nicht, den Effekt des Abflachens des Temperaturkoeffizienten der Kapazität vollständig zu erzielen, während ein zu hoher Anteil derselben zu einer Beeinträchtigung der Sintereigenschaften führt. Darüber hinaus führt ein zu niedriger Anteil der zweiten Hilfskomponente zu einer Beeinträchtigung der Sintereigenschaften und damit einer Beeinträchtigung des Temperaturkoeffizienten der Kapazität und des Isolierwiderstands, und ein zu hoher Anteil derselben führt zu unzureichender IW-Lebensdauer, wobei zusätzlich eine starke Abnahme der Dielektrizitätskonstante hervorgerufen wird.

60

65

DE 101 21 503 A 1

- [0033] Ferner führt ein zu geringer Anteil der dritten Hilfskomponente dazu, dass die Effekte des Abflachens des Temperaturkoeffizienten der Kapazität des Verbesserns der IW-Lebensdauer nicht vollständig erzielt werden können, und ein zu hoher Anteil derselben bewirkt eine beträchtliche Abnahme des Isolierwiderstands. Außerdem führt ein zu niedriger Anteil der vierten Hilfskomponente dazu, dass die Effekte der Erhöhung der Curietemperatur und des Abflachens des Temperaturkoeffizienten der Kapazität sowie der Effekt einer Verbesserung des Isolierwiderstands und der IW-Lebensdauer nicht vollständig erzielt werden können, während bei einem zu hohen Anteil derselben die Tendenz einer Beeinträchtigung der Sintereigenschaften besteht.
- [0034] Vorzugsweise enthält die dielektrische Keramik bei Bedarf auch Mangan als fünfte Hilfskomponente, wie es in der Tabelle 2 angegeben ist. Diese fünfte Hilfskomponente wird dazu verwendet, den Sintervorgang zu beschleunigen und den Isolationswiderstand und die IW-Lebensdauer zu verbessern. Vorzugsweise befindet sich der Anteil der fünften Hilfskomponente im Bereich von 0,01 bis 0,5 Mol hinsichtlich des Oxids MnO auf 100 Mol Bariumtitatanat als Hauptkomponente. Ein zu niedriger Anteil der fünften Hauptkomponente führt dazu, dass ihre Wirkungen nicht vollständig erzielt werden können, während ein zu hoher Anteil derselben einen nachteiligen Einfluss auf den Temperaturkoeffizienten der Kapazität hat.

15

Tabelle 2

fünfte Hilfskomponente	Mn
sechste Hilfskomponente	Ca und Zr
siebte Hilfskomponente	Al

- [0035] Vorzugsweise enthält die dielektrische Keramik ferner nach Bedarf Calcium und Zirkonium als sechste Hilfskomponente, wie es in der Tabelle 2 angegeben ist. Die sechste Hilfskomponente wird dazu verwendet, die Curietemperatur anzuheben und den Temperaturkoeffizienten der Kapazität abzuflachen. Vorzugsweise befindet sich das Verhältnis von Calcium zu Zirkonium (Ca/Zr) im Bereich von 0,5 bis 1,5, bevorzugter im Bereich von 0,8 bis 1,5 oder noch bevorzugter im Bereich von 0,9 bis 1,1. Zu wenig Calcium erlaubt es nicht, den Effekt der Verbesserung der Temperaturcharakteristik vollständig zu erzielen, während zu viel Calcium die IW-Lebensdauer verkürzt. Vorzugsweise befindet sich der Anteil der sechsten Hilfskomponente im Bereich von 0,5 bis 5 Mol hinsichtlich der Oxide CaZrO_3 oder CaO und ZrO_2 in Bezug auf 100 Mol Bariumtitatanat als Hauptkomponente. Ein zu geringer Anteil der sechsten Hilfskomponente verhindert das vollständige Erzielen der gewünschten Effekte, während ein zu hoher Anteil derselben zu einer Verkürzung der IW-Lebensdauer führt.

- [0036] Die dielektrische Keramik kann ferner nach Bedarf Aluminium (Al) als siebte Hilfskomponente enthalten, da Aluminium die Sintereigenschaften, den Isolationswiderstand und die IW-Lebensdauer verbessern kann, während es nur geringen Einfluss auf den Temperaturkoeffizienten der Kapazität hat. Da jedoch ein zu hoher Anteil an Aluminium zu einer Beeinträchtigung der Sintereigenschaften und damit einer Verringerung des Isolationswiderstands führt, beträgt der Anteil von Aluminium vorzugsweise 1 Mol oder weniger bezogen auf Al_2O_3 auf 100 Mol Bariumtitatanat als Hauptkomponente, bevorzugter 1 Mol% oder weniger der gesamten dielektrischen Keramik.

- [0037] Die fünfte bis siebte Hilfskomponente liegen in einigen Fällen einzeln oder als mehrere als Oxid vor, ähnlich wie die erste, dritte und vierte Hilfskomponente, wobei jedoch die fünfte bis siebte Hilfskomponente in anderen Fällen in Kristallteilchen von Bariumtitatanat eindiffundiert sind oder in einem Teil derselben existieren. Für das Oxid besteht keine Beschränkung auf stöchiometrische Zusammensetzung, sondern es können Abweichungen hiervon vorliegen.

- [0038] Die Curietemperatur der dielektrischen Keramik kann durch Auswählen der Zusammensetzung geändert werden, jedoch beträgt die Curietemperatur vorzugsweise 120°C oder mehr, bevorzugter 123°C oder mehr, um den Temperaturkoeffizienten der Kapazität bis 150°C abzuflachen. Die Curietemperatur wird z. B. durch Differentialscanningkalorimetrie (DSC) oder dergleichen gemessen.

- [0039] In diesen dielektrischen Keramiken beträgt der zahlenmäßige Anteil von Kristallteilchen mit Leerstellen 10% oder weniger, wodurch die IW-Lebensdauer verbessert ist und der Temperaturkoeffizient der Kapazität bei hoher Temperatur flacher ist. Die Leerstellen weisen z. B. Polyederform entlang einem Kristallgitter auf, wobei sie durch ein Transmissionselektronenmikroskop (TEM) oder dergleichen beobachtbar sind. In einer Mikroskopphotographie sehen die Leerstellen im Wesentlichen quadratisch, im Wesentlichen rechteckig, im Wesentlichen sechseckig oder dergleichen aus. Die Leerstellen verschwinden selbst dann nicht, wenn die Beugungsbedingungen (d. h. die Kippung eines Elektronenstrahls zu einer Probe) geändert werden, und man erkennt ein Gittermuster an der Grenze zwischen Leerstellen, wenn Leerstellen in einem Bild mit hoher Auflösung betrachtet werden. Die Länge zumindest einer Seite einer Leerstelle beträgt von ungefähr 5 nm bis ungefähr 50 nm, einschließlich.

- [0040] Vorzugsweise beträgt der mittlere Kristallteilchendurchmesser der dielektrischen Keramik mehr als $0,1 \mu\text{m}$, jedoch nicht mehr als $0,7 \mu\text{m}$. Wenn dieser Durchmesser $0,7 \mu\text{m}$ oder weniger entspricht, kann die IW-Lebensdauer weiter verbessert werden, und es tritt bei einem Gleichmagnetfeld eine geringe zeitliche Änderung der Kapazität auf. Wenn der mittlere Kristallteilchendurchmesser $0,1 \mu\text{m}$ oder weniger entspricht, ist der Temperaturkoeffizient der Kapazität beeinträchtigt. Z. B. wird der mittlere Kristallteilchendurchmesser dadurch ermittelt, dass eine Bildverarbeitung an einer durch ein Rasterelektronenmikroskop (REM) aufgenommenen Photographie ausgeführt wird. Übrigens sorgt ein kleiner mittlerer Kristallteilchendurchmesser für die Tendenz einer Beeinträchtigung des Temperaturkoeffizienten der Kapazität, jedoch ist beim Ausführungsbeispiel der Temperaturkoeffizient der Kapazität durch das Zusetzen der Hilfskomponenten selbst dann verbessert, wenn der mittlere Kristallteilchendurchmesser klein ist.

65

Verfahren zum Herstellen dielektrischer Keramiken

- [0041] Dielektrische Keramiken mit dem vorstehend angegebenen Aufbau können z. B. auf die folgende Weise herge-

DE 101 21 503 A 1

stellt werden. Als Erstes werden Bariumtitanatpulver als Ausgangsmaterial der Hauptkomponente hergestellt. Vorzugsweise werden Bariumtitanatpulver verwendet, die durch einen Oxalatprozess oder ein Festphasenverfahren synthetisiert wurden. Dielektrische Keramiken mit weniger Leerstellen können auf die obige Weise erhalten werden, da durch diese Verfahren gesinterte Bariumtitanatpulver weniger Leerstellen aufweisen. Insbesondere sind durch einen Oxalatprozess synthetisierte Bariumtitanatpulver bevorzugt, da der Teilchendurchmesser verringert werden kann und die IW-Lebensdauer verlängert werden kann, wobei jedoch die Kristallisationsfähigkeit etwas beeinträchtigt ist. Bei Bariumtitanatpulvern, die durch ein Festphasenverfahren synthetisiert werden, bestehen Schwierigkeiten hinsichtlich einer Verringerung des Teilchendurchmessers auf weniger als ungefähr 0,3 µm, jedoch sind solche Pulver mit Vorteil bei verschiedenen Anwendungen einsetzbar, da diese Pulver hervorragende Kristallisationsfähigkeit zeigen.

5

[0042] Ein Oxalatprozess ist ein Verfahren zum Erhalten von Bariumtitanat durch thermisches Zersetzen eines Doppelsalzes nach dem Erzeugen eines solchen, Barium, Titanat usw. enthaltenden Doppelsalzes dadurch, dass eine Barium, Titanat usw. enthaltende wässrige Lösung mit Oxalsäure reagieren kann. Z. B. wird ein Barium und Titan enthaltendes Doppelsalz gemäß der folgenden chemischen Gleichung (1) erzeugt:

10



15

[0043] Das Festphasenverfahren ist ein solches zum Erhalten von Bariumtitanat durch Mischen von Bariumcarbonat, Titanoxid usw. mit anschließendem Brennen des sich ergebenden Gemischs bei einer Temperatur von 1000°C oder höher, wobei die Reaktion gemäß der folgenden Gleichung (2) abläuft:

20



25

[0044] Vorzugsweise werden Bariumtitanatpulver mit einem mittleren Teilchendurchmesser nicht unter 0,1 µm und mit weniger als 0,7 µm verwendet, da dann der mittlere Kristallteilchendurchmesser der dielektrischen Keramik im oben genannten Bereich liegen kann und verbesserte IW-Lebensdauer erzielt wird, während der Temperaturkoeffizient der Kapazität erhalten bleibt. Der mittlere Teilchendurchmesser wird z. B. durch ein BFT(Brunauer-Emmett-Teller)-Verfahren oder durch ein Laserbeugungsverfahren ermittelt.

30

[0045] Vorzugsweise werden Bariumtitanatpulver mit einem Verhältnis von Barium zu Titan (Ba/Ti) von mehr als 1 und weniger als 1,007 verwendet. Ein Verhältnis Ba/Ti von über 1 ermöglicht eine Verringerung des mittleren Teilchendurchmessers der Bariumtitanatpulver bis in den oben genannten Bereich unter Verbesserung der Widerstandverringierung, und ein Verhältnis Ba/Ti von 1,007 oder mehr führt zu einer Beeinträchtigung des Kristallisationsvermögens durch Ausfällen einer anderen Phase.

35

[0046] Als Ausgangsmaterialien für die oben genannte erste, dritte und vierte Hilfskomponente sowie, nach Bedarf, der fünften bis siebten Hilfskomponente werden Oxidpulver oder Mischoxidpulver, die diese Hilfskomponenten enthalten, hergestellt. Hinsichtlich dieser Hilfskomponenten kann Oxid durch Carbonat, Nitrat, Hydroxid oder eine metallorganische Verbindung oder dergleichen ersetzt werden, wobei diese Verbindungen zu einem Oxid gebrannt werden. Als Ausgangsmaterial für die zweite Hilfskomponente, nämlich $(\text{Ba}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Mg}, \text{Li})_x\text{SiO}_{2+x}$, wird Siliciumoxidpulver und, bei Bedarf, Bariumoxidpulver, Calciumoxidpulver, Strontiumoxidpulver, Magnesiumoxidpulver, Lithiumoxidpulver und Boroxidpulver bereitgestellt. Der mittlere Teilchendurchmesser der Ausgangsmaterialpulver der Hilfskomponenten beträgt z. B. ungefähr 0,1 bis 3,0 µm.

40

[0047] Als Nächstes werden die Ausgangsmaterialpulver in solcher Weise gemischt, dass das Verhältnis der Hilfskomponenten zur Hauptkomponente im oben genannten Bereich liegt, woraufhin eine organische oder wässrige Bindemittellösung zugesetzt und mit den gemischten Ausgangsmaterialpulvern verknüpft wird, wodurch eine dielektrische Paste hergestellt wird. Die organische Bindemittellösung ist eine solche, die durch Auflösen eines Bindemittels in einem organischen Lösungsmittel erhalten wurde. Für das Bindemittel besteht keine spezielle Beschränkung, sondern es kann aus verschiedenen Typen ausgewählt werden, so dass z. B. Ethylcellulose und Polyvinylbutyral verwendbar sind. Für das organische Lösungsmittel besteht ebenfalls keine spezielle Beschränkung, sondern es wird abhängig vom Formungsverfahren ausgewählt. Z. B. werden Terpineol, Butylcarbitol, Aceton, Toluol oder dergleichen für eine Formgebung unter Verwendung eines Druckverfahrens, eines Folienverfahrens oder dergleichen ausgewählt und verwendet. Die wässrige Bindemittellösung ist eine solche, die durch Auflösen eines wasserlöslichen Bindemittels, eines Dispersionsmittels und dergleichen in Wasser erhalten wird. Für das wasserlösliche Bindemittel besteht keine spezielle Beschränkung, sondern es kann z. B. aus Polyvinylalkohol, Cellulose, wasserlöslichem Acrylharz, einer Emulsion usw. ausgewählt werden.

45

[0048] Für den Anteil der Bindemittellösung in der dielektrischen Paste besteht keine spezielle Beschränkung, sondern dieser Anteil wird im Wesentlichen so eingestellt, dass er ungefähr 1 bis 5 Gew.-% beträgt, wobei der Anteil des Lösungsmittels ungefähr 10 bis 50 Gew.-% beträgt. Bei Bedarf kann der dielektrischen Paste ein Dispersionsmittel oder ein Weichmacher zugesetzt werden. Vorzugsweise beträgt der Anteil dieser Zusatzstoffe insgesamt 10 Gew.-% oder weniger.

50

[0049] Anschließend wird die dielektrische Paste geformt, auf z. B. 180 bis 400°C erwärmt und so einem Prozess zum Entfernen des Bindemittels unterzogen und danach bei z. B. 1100 bis 1400°C gebrannt. So wird eine dielektrische Keramik erhalten.

55

[0050] Die vorstehend beschriebenen dielektrischen Keramiken werden vorzugsweise als Material zum Herstellen z. B. eines mehrschichtigen Kondensators verwendet.

60

Aufbau eines mehrschichtigen Kondensators

65

[0051] Fig. 1 zeigt den Aufbau eines mehrschichtigen Kondensators, bei dem es sich um ein elektronisches Bauteil unter Verwendung einer dielektrischen Keramik gemäß dem Ausführungsbeispiel handelt, im Schnitt. Dieser mehrschichtige Kondensator verfügt über ein Kondensatorelement 10 mit einer Anzahl dielektrischer Schichten 11, die mit einer

DE 101 21 503 A 1

Anzahl von Innenelektroden **12** verschachtelt sind. Z. B. erstrecken sich die Innenelektroden **12** abwechselnd in entgegengesetzten Richtungen, und in den Richtungen, in denen sich die Innenelektroden **12** erstrecken, ist ein Paar Anschluss elektroden **21** und **22** vorhanden, die elektrisch mit den Innenelektroden **12** verbunden sind. Bei Bedarf sind an den Außenseiten der Anschluss elektroden **21** Plättierungsschichten **23** bzw. **24** vorhanden. Obwohl für die Form des Kondensatorelementes **10** keine speziellen Beschränkungen bestehen, weist es im Allgemeinen Quaderform auf. Für die Abmessungen des Kondensatorelementes **10** bestehen ebenfalls keine speziellen Beschränkungen, sondern diese können abhängig von der Anwendung bemessen sein. Im Allgemeinen betragen die Abmessungen ungefähr (0,6 mm bis 5,6 mm) × (0,3 mm bis 5,0 mm) × (0,3 mm bis 1,9 mm).

[**0052**] Die dielektrischen Schichten **11** enthalten die dielektrische Keramik gemäß dem Ausführungsbeispiel mit niedrigem Anteil von Leerstellen. So ist die IW-Lebensdauer dieses mehrschichtigen Kondensators verbessert, und der Temperaturkoefizient der Kapazität bei hoher Temperatur ist abgeflacht.

[**0053**] Die Dicke einer dielektrischen Schicht **11** beträgt im Allgemeinen ungefähr 2 bis 40 µm, vorzugsweise 30 µm oder weniger. Die Anzahl der dielektrischen Schichten **11** beträgt im Allgemeinen ungefähr 2 bis 300.

[**0054**] Die Innenelektroden **12** enthalten ein leitendes Material. Für dieses besteht keine spezielle Beschränkung, jedoch sind z. B. Nickel (Ni), Kupfer (Cu) oder eine Legierung von Nickel und Kupfer bevorzugt. Besonders bevorzugt ist es, Nickel oder eine Nickellegierung als leitendes Material zu verwenden, da das Material der dielektrischen Schichten **11** beim Ausführungsbeispiel verringerten Widerstand aufweist und für das leitende Material auch ein billiges unedles Metall verwendet werden kann. Vorzugsweise wird als Nickellegierung eine solche mit mindestens einem der Elemente Mangan, Chrom, Kobalt (Co), Aluminium usw. verwendet, wobei vorzugsweise der Nickelanteil in der Legierung 95 Gew.-% oder mehr beträgt. Die Innenelektroden können zusätzlich verschiedene Arten von Spurenkomponenten, wie Phosphor (P), enthalten, wobei der Anteil derselben ungefähr 0,1 Gew.-% oder weniger beträgt. Obwohl die Dicke einer Innenelektrode **12** abhängig vom Anwendungsfall geeignet bestimmt wird, beträgt sie vorzugsweise z. B. ungefähr 0,5 bis 5 µm, bevorzugter ungefähr 0,5 bis 2,5 µm.

[**0055**] Die Anschluss elektroden **21** und **22** werden z. B. durch Brennen einer Anschluss elektrodenpaste hergestellt. Die Anschluss elektrodenpaste enthält z. B. ein leitendes Material, Glasfritte und eine Bindemittellösung. Das leitende Material enthält mindestens eines der Elemente Silber (Ag), Gold (Au), Kupfer, Nickel, Palladium (Pd) und Platin (Pt). Die Dicke jeder der Anschluss elektroden **21** und **22** wird abhängig vom Anwendungsfall geeignet bestimmt; sie beträgt im Allgemeinen ungefähr 10 bis 50 µm. Die platierten Schichten **23** und **24** verfügen z. B. über einschichtigen Aufbau aus Nickel oder Zinn oder einen Stapelaufbau aus Nickel und Zinn.

30

Verfahren zum Herstellen eines mehrschichtigen Kondensators

[**0056**] Der mehrschichtige Kondensator mit dem vorstehend beschriebenen Aufbau kann z. B. auf die folgende Weise hergestellt werden. Als Erstes wird eine dielektrische Paste auf die im Abschnitt "Verfahren zum Herstellen dielektrischer Keramiken" beschriebene Weise hergestellt. Dann werden das oben genannte leitende Material zum Aufbauen der Innenelektroden **12** oder verschiedene Arten von Oxiden, eine metallorganische Verbindung, ein Resinat oder dergleichen, wie zum oben genannten leitenden Material zu brennen, mit derselben Bindemittellösung wie der bei der dielektrischen Paste verknnetet, wodurch die Innenelektrodenpaste hergestellt wird. Der Anteil der Bindemittellösung in der Innenelektrodenpaste wird wie im Fall der dielektrischen Paste eingestellt. Bei Bedarf kann zur Innenelektrodenpaste ein Zusatzstoff, wie ein Dispersionsmittel, ein Weichmacher, ein dielektrisches Material oder ein Isoliermaterial, zugesetzt werden. Vorzugsweise beträgt der Anteil des Zusatzstoffs insgesamt 10 Gew.-% oder weniger.

[**0057**] Anschließend wird ein Grünchip als Vorläufer des Kondensatorelementes **10** z. B. durch ein Druckverfahren oder ein Folienverfahren unter Verwendung der dielektrischen Paste und der Innenelektrodenpaste hergestellt. Ein Druckverfahren zum Herstellen des Grünchips wird z. B. auf die folgende Weise ausgeführt: die dielektrische Paste und die Innenelektrodenpaste werden abwechselnd auf ein Substrat aus Polyethylenterephthalat (nachfolgend als PET-Substrat bezeichnet) oder dergleichen aufgedrückt, die Pasten werden durch Thermokompression mit dem Substrat verbunden, und danach werden sie zu vorbestimmter Form zerschnitten und vom Substrat abgezogen, wodurch der Grünchip erhalten wird. Alternativ wird ein Folienverfahren zum Herstellen eines Grünchips auf die folgende Weise ausgeführt: eine Schicht aus einer dielektrischen Paste (eine Grünfolie) wird unter Verwendung der dielektrischen Paste hergestellt, auf die Schicht der dielektrischen Paste wird eine Schicht der Innenelektrodenpaste aufgedrückt, danach werden die Pastenschichten aufeinander laminiert und durch Kontaktboden verbunden, woraufhin die Pastenschichten in vorgegebene Form zerschnitten werden, wodurch ein Grünchip erhalten wird.

[**0058**] Nach dem Herstellen des Grünchips erfolgt ein Prozess zum Entfernen des Bindemittels. Dafür können übliche Bedingungen verwendet werden. Wenn z. B. für die Innenelektroden **12** ein unedles Metall wie Nickel oder eine Nickellegierung verwendet wird, ist es bevorzugt, dass die Bedingungen für den Prozess zum Entfernen des Bindemittels auf die folgende Weise eingestellt werden:

- Temperaturanstiegsrate: 5 bis 300°C/Std., insbesondere 10 bis 100°C/Std.,
- Haltemperatur: 180 bis 400°C, insbesondere 200 bis 300°C;
- Haltezeit: 0,5 bis 24 Std., insbesondere 50 bis 20 Std.; und
- Atmosphäre: Luft.

[**0059**] Nach dem Prozess zum Entfernen des Bindemittels erfolgt ein Brennen zum Erzeugen des Kondensatorelementes **10**. Die Atmosphäre während des Brennens kann abhängig vom Material der Innenelektroden **12** geeignet gewählt werden, jedoch ist eine reduzierende Atmosphäre bevorzugt, wenn für die Innenelektroden **12** ein unedles Metall wie Nickel oder eine Nickellegierung verwendet wird. Vorzugsweise wird als Atmosphärengas ein solches erhalten, das durch Befeuchten eines Mischgases von Stickstoff und Wasserstoff erhalten wird, wobei der Volumenprozentsatz 1 bis 10 Vol.% beträgt. Vorzugsweise beträgt der Sauerstoffpartialdruck 1×10^{-3} bis 1×10^{-7} Pa. Ein Sauerstoffpartialdruck

DE 101 21 503 A 1

unter diesem Bereich kann bewirken, dass die Innenelektroden **12** in abnormaler Weise gebrannt werden und dadurch zerstört werden, während bei einem Sauerstoffpartialdruck über diesem Bereich die Tendenz besteht, dass die Innenelektroden **12** oxidiert.

[0060] Vorzugsweise beträgt die Haltetemperatur während des Brennens 1100 bis 1400°C, bevorzugter 1200 bis 1360°C oder noch bevorzugter 1200 bis 1320°C. Eine Haltetemperatur unter diesem Bereich führt zu unzureichender Verdichtung, und eine Haltetemperatur über diesem Bereich bewirkt eine Unterbrechung der Innenelektroden **12** oder eine Diffusion von Bestandteilen der Innenelektroden **12**, wodurch der Temperaturkoeffizient der Kapazität beeinträchtigt wird.

[0061] Vorzugsweise sind andere Bedingungen für das Brennen z. B. die folgenden:

- Temperaturanstiegsrate: 50 bis 500°C/Std., insbesondere 200 bis 300°C/Std.;
- Haltezeit: 0,5 bis 8 Std., insbesondere 1 bis 3 Std.; und
- Abkühlrate: 50 bis 500°C/Std., insbesondere 200 bis 300°C/Std.

[0062] Wenn in reduzierender Atmosphäre gebrannt wird, ist es bevorzugt, nach dem Brennen ein Tempern auszuführen. Das Tempern ist ein Prozess zum Reoxidieren der dielektrischen Schichten **11**, wobei es dieses Tempern ermöglicht, die IW-Lebensdauer merklich zu verlängern und dadurch die Zuverlässigkeit zu verbessern. Vorzugsweise wird während des Temperns befeuchteter Stickstoff als Atmosphäregas verwendet, wobei der Sauerstoffpartialdruck vorzugsweise 0,1 Pa oder mehr, insbesondere 1 bis 10 Pa, beträgt. Ein Sauerstoffpartialdruck unter diesem Bereich führt zu Schwierigkeiten beim Reoxidieren der dielektrischen Schichten **11**, und ein Sauerstoffpartialdruck über diesem Bereich führt zu Oxidation der Innenelektroden **12**. Vorzugsweise beträgt die Haltetemperatur beim Tempern 1100°C oder weniger, insbesondere 500 bis 1100°C. Eine Haltetemperatur unter diesem Bereich führt zu unzureichender Oxidation der dielektrischen Schichten **11** und damit einer Verringerung des Isolationswiderstands und einer Verringerung der IW-Lebensdauer. Dagegen bewirkt eine Haltetemperatur über diesem Bereich nicht nur eine Oxidation der Innenelektroden **12** und so eine Verringerung der Kapazität, sondern auch eine Reaktion der Innenelektroden **12** mit den dielektrischen Schichten **11**, wodurch der Temperaturkoeffizient der Kapazität beeinträchtigt wird und der Isolationswiderstand und die IW-Lebensdauer abnehmen.

[0063] Vorzugsweise sind andere Bedingungen zum Tempern z. B. die folgenden:

- Haltezeit: 0 bis 20 Std., insbesondere 6 bis 10 Std.; und
- Abkühlrate: 50 bis 500°C/Std., insbesondere 100 bis 300°C/Std.

[0064] Das Tempern kann nur einen Schritt der Temperaturerhöhung und einen solchen der Temperaturabsenkung umfassen, so dass die Haltezeit null ist. In diesem Fall entspricht die Haltetemperatur der Maximaltemperatur. Zum Anfeuchten des Atmosphäregases bei den obigen Schritten des Entfernen des Bindemittels, des Brennens und des Tempers kann z. B. eine Befeuchtungseinrichtung verwendet werden. In diesem Fall ist es bevorzugt, dass die Wassertemperatur ungefähr 0 bis 75°C beträgt.

[0065] Die Schritte des Entfernen des Bindemittels, des Brennens und des Tempers können aufeinanderfolgend oder voneinander unabhängig ausgeführt werden. Vorzugsweise werden sie auf die folgende Weise aufeinanderfolgend ausgeführt: nach dem Prozess des Entfernen des Bindemittels wird das Brennen ohne Abkühlung durch Ändern der Atmosphäre und Erhöhen der Temperatur bis auf die Haltetemperatur zum Brennen ausgeführt, und folgend auf das Brennen wird das Tempern nach dem Abkühlen bis auf die Haltetemperatur beim Brennen unter Änderung der Atmosphäre ausgeführt. Bei unabhängiger Ausführung dieser Schritte wird vorzugsweise wie folgt vorgegangen: im Schritt des Brennens wird die Temperatur bis auf die Haltetemperatur für den Prozess zum Entfernen des Bindemittels unter einer Atmosphäre von Stickstoff oder befeuchtetem Stickstoff erhöht, danach wird die Atmosphäre auf eine solche zum Brennen geändert, und die Temperatur wird weiter erhöht; es ist bevorzugt, dass nach dem Abkühlen bis auf die Haltetemperatur zum Tempern die Atmosphäre erneut auf eine solche von Stickstoff oder befeuchtetem Stickstoff geändert wird und die Abkühlung fortgesetzt wird. Beim Tempern kann die Atmosphäre nach der Temperaturerhöhung bis auf die Haltetemperatur in Stickstoffatmosphäre geändert werden, oder es können alle Temperungsschritte in einer Atmosphäre von befeuchtetem Stickstoff erfolgen.

[0066] Nach dem Herstellen des Kondensatorelementes **10** wird dieses an den Stirnflächen durch z. B. Trommelpolieren, Sandstrahlen oder dergleichen poliert, die auf dieselbe Weise wie die Innenelektrodenpaste hergestellte Anschluss-elektrodenpaste wird aufgedrückt oder auf andere Weise übertragen und dann auf das Kondensatorelement **10** aufgebrannt, wodurch die Anschlusselektroden **21** und **22** hergestellt sind. Vorzugsweise erfolgt das Brennen in einer Atmosphäre aus z. B. einem Mischgas von befeuchtetem Stickstoff und Wasserstoff, die Brenntemperatur beträgt 600 bis 800°C und die Haltezeit beträgt ungefähr 10 Minuten bis 1 Std. Nach dem Herstellen der Anschlusselektroden **21** und **22** werden die Plattierungsschichten **23** und **24** auf diesen nach Bedarf hergestellt. So wird der in Fig. 1 dargestellte mehrschichtige Kondensator erhalten.

[0067] Dieser mehrschichtige Kondensator wird durch Löten oder dergleichen mit einer gedruckten Leiterplatten oder dergleichen verbunden, und er wird bei verschiedenen Arten elektronischer Einrichtungen verwendet.

[0068] Wie oben beschrieben, kann beim Ausführungsbeispiel der zahlenmäßige Anteil von Kristallteilchen mit Leerstellen auf 10% oder weniger verringert werden, wodurch die IW-Lebensdauer verbessert werden kann und darüber hinaus der Temperaturkoeffizient der Kapazität bei hoher Temperatur abgeflacht werden kann. Daher kann die IW-Lebensdauer eines mehrschichtigen Kondensators verbessert werden, wenn ein solcher unter Verwendung einer solchen dielektrischen Keramik hergestellt wird, wodurch seine Zuverlässigkeit bei hoher Temperatur verbessert werden kann und er mit dünneren Schichten hergestellt werden kann, wodurch seine Größe verringert und/oder seine Kapazität erhöht werden kann. Darüber hinaus kann ein solcher mehrschichtiger Kondensator, da der Temperaturkoeffizient der Kapazität bei hoher Temperatur abgeflacht ist, z. B. der X7R-Charakteristik gemäß den EIA(Electronic Industries Association)-Stan-

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

DE 101 21 503 A 1

dards genügen, gemäß denen die Änderungsrate der Kapazität im Bereich von -55 bis 125°C innerhalb von $\pm 15\%$ bezogen auf den Wert bei einer Bezugstemperatur von 25°C liegt, oder der X8R-Charakteristik gemäß den EIA-Standards, gemäß denen die Änderungsrate der Kapazität im Bereich von -55 bis 150°C innerhalb von $\pm 15\%$ bezogen auf den Wert bei einer Bezugstemperatur von 25°C liegt. Demgemäß kann der mehrschichtige Kondensator bei hoher Temperatur verwendet werden.

5 [0069] Wenn der mittlere Kristallteilchendurchmesser der dielektrischen Keramik insbesondere mehr als 0,1 µm und nicht mehr als 0,7 µm beträgt, ist es möglich, die IW-Lebensdauer weiter zu verbessern, während der Temperaturkoeffizient der Kapazität aufrechterhalten bleibt.

10 [0070] Darüber hinaus kann dann, wenn durch einen Oxalatprozess oder ein Festphasenverfahren synthetisierte Bariumtitanatpulver als Ausgangsmaterial verwendet werden, der zahlenmäßige Anteil von Kristallteilchen mit Leerstellen leicht gesenkt werden. Daher kann die IW-Lebensdauer leicht verbessert werden, und darüber hinaus kann der Temperaturkoeffizient der Kapazität bei hoher Temperatur leicht abgeflacht werden.

15 [0071] Ferner kann sich der mittlere Kristallteilchendurchmesser der dielektrischen Keramiken leicht im Bereich von nicht weniger als 0,1 µm und weniger als 0,7 µm befinden, wenn Bariumtitanatpulver mit einem derartigen mittleren Teilchendurchmesser als Ausgangsmaterial verwendet werden. Daher kann die IW-Lebensdauer weiter auf einfache Weise verbessert werden.

20 [0072] Außerdem ist es möglich, wenn Bariumtitanatpulver mit einem Verhältnis von Barium zu Titan (Ba/Ti) von mehr als 1 und weniger als 1,007 als Ausgangsmaterial verwendet werden, auf einfache Weise den mittleren Teilchendurchmesser so zu verringern, dass er im oben genannten Bereich liegt, und auch die Widerstandsverringerung zu verbessern, während die Kristallisierungsfähigkeit der Bariumtitanatpulver erhalten bleibt.

Beispiele

[0073] Nun werden spezielle Beispiele der Erfindung unter Bezugnahme auf **Fig. 1** beschrieben.

25 Beispiele 1 und 2

[0074] Als Beispiele 1 und 2 wurden durch einen Oxalatprozess synthetisierte Bariumtitanatpulver zunächst als Ausgangsmaterial der Hauptkomponente hergestellt. Wenn die Bariumtitanatpulver einem Röntgenstrahl-Fluoreszenzverfahren unterzogen wurden, um den Wert Ba/Ti zu messen, betrug der Messwert 1,004. Darüber hinaus wurden die Bariumtitanatpulver einer Elektronenbeugung unterzogen, um die Kristallisationsfähigkeit derselben zu analysieren, und die Feinstruktur der Pulver wurde durch ein TEM betrachtet. Die Ergebnisse der Analyse und der Betrachtung sind in den **Fig. 2** bis **4** dargestellt. **Fig. 2** zeigt eine Elektronenbeugungs-Photographie, **Fig. 3** zeigt eine TEM-Photographie und **Fig. 4** zeigt einen vergrößerten Teil der **Fig. 3**. Aus **Fig. 2** ist es erkennbar, dass die Bariumtitanatpulver kristallin sind, jedoch nicht einkristallin. Aus den **Fig. 3** und **4** ist es ebenfalls erkennbar, dass die Bariumtitanatpulver kristallin sind, da ein Gitter erkennbar ist, das jedoch Unregelmäßigkeiten zeigt. Ferner ist es aus den **Fig. 3** und **4** erkennbar, dass die Bariumtitanatpulver wenige Leerstellen enthalten, da keine Abschattungen vorhanden sind, die die Existenz von Leerstellen anzeigen würden.

[0075] Als Nächstes wurden als Ausgangsmaterialien für die erste sowie zweite bis fünfte Hilfskomponente Pulver aus Magnesiumcarbonat ($MgCO_3$), $(Ba_{0,6}Ca_{0,4})SiO_3$ -Glas, Vanadiumoxid (V_2O_5), Yttriumoxid (Y_2O_3) und Mangancarbonat ($MnCO_3$) hergestellt. Die Pulver aus $(Ba_{0,6}Ca_{0,4})SiO_3$ -Glas wurden auf die folgende Weise hergestellt: Bariumcarbonat ($BaCO_3$), Calciumcarbonat ($CaCO_3$) und Siliciumdioxid (SiO_2) wurden für 16 Stunden in einer Kugelmühle nass gemischt und dann getrocknet, woraufhin das sich ergebende Gemisch bei 1150°C an Luft gebrannt wurde und anschließend das Gemisch erneut mit einer Kugelmühle für 100 Stunden nass gemahlen wurde.

[0076] Anschließend wurden die Pulver der Ausgangsmaterialien der Hilfskomponente zu den Bariumtitanatpulvern hinzugefügt, wobei eine Einstellung auf einen Teilchendurchmesser von 0,1 bis 1 µm bei einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,4 µm erfolgte, und die Pulver wurden durch eine Kugelmühle für 16 Stunden nass gemischt und dann getrocknet, wodurch Ausgangsmaterial-Mischpulver erhalten waren. In diesem Fall wurde die Menge im Gemisch der Ausgangsmaterialpulver so eingestellt, dass der Anteil der Hilfskomponenten bezogen auf 100 Mol Bariumtitanatpulver den in der Tabelle 3 angegebenen Werten entsprach. In der Tabelle 3 entsprechen der Anteil von Magnesium in der ersten Hilfskomponente, der Anteil von Vanadium in der dritten Hilfskomponente und der Anteil von Mangan in der fünften Hilfskomponente den auf die Oxide bezogenen Werten, und der Anteil von Yttrium in der vierten Hilfskomponente entspricht dem auf Yttriumatome bezogenen Wert. Das Beispiel 1 ist mit dem Beispiel 2 mit der Ausnahme der Menge an Vanadiumoxid, das das Ausgangsmaterial der dritten Hilfskomponente ist, im Gemisch der Ausgangsmaterialpulver identisch. Der mittlere Teilchendurchmesser der Bariumtitanatpulver wurde durch das BET-Verfahren gemessen.

DE 101 21 503 A 1

Tabelle 3

	Verfahren zum Synthetisieren von BaTiO ₃	Anteil bezogen auf 100 Mol von BaTiO ₃ (Mol)				
		MgO	(BaCa)SiO ₃	V ₂ O ₅	Y	MnO
Beispiel 1	Oxalatprozess	2.06	3.0	0.01	4.26	0.375
Vergleichs- beispiel 2	Hydrothermal- synthese	2.06	3.0	0.01	4.26	0.375
Beispiel 2	Oxalatprozess	2.06	3.0	0.10	4.26	0.375
Vergleichs- beispiel 2	Hydrothermal- synthese	2.06	3.0	0.10	4.26	0.375

[0077] Nach dem Herstellen des Gemischs der Ausgangsmaterialpulver wurden 4,8 Gewichtsteile Acrylharz, 40 Gewichtsteile Methylenchlorid, 20 Gewichtsteile Ethylacetat, 6 Gewichtsteile Lösungbenzin und 4 Gewichtsteile Aceton zu 100 Gewichtsteilen des Gemischs der Ausgangsmaterialpulver hinzugefügt, worauf ein Vermischen in einer Kugelmühle erfolgte, wodurch eine dielektrische Paste hergestellt wurde.

[0078] Eine organische Bindemittellösung wurde durch Auslösen von 8 Gewichtsteilen Ethylcellulose in 92 Gewichtsteilen Butylcarbitol hergestellt. Von diesen wurden 40 Gewichtsteile sowie 10 Gewichtsteile Butylcarbitol zu 100 Gewichtsteilen von Nickelteilchen mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,2 bis 0,8 µm hinzugefügt, und es erfolgte ein Kneten durch eine Dreimalzmühle, wodurch die Innenelektrodenpaste hergestellt wurde.

[0079] Ferner wurden 35 Gewichtsteile der eben genannten organischen Bindemittellösung sowie 7 Gewichtsteile Butylcarbitol zu 100 Gewichtsteilen Kupferteilchen mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,5 µm hinzugefügt, und es erfolgte ein Kneten durch eine Dreimalzmühle, wodurch eine Anschlusselektrodenpaste hergestellt wurde.

[0080] Nachdem die dielektrische Paste, die Innenelektrodenpaste und die Anschlusselektrodenpaste hergestellt waren, wurden auf einem PET-Filmsubstrat unter Verwendung der dielektrischen Paste Grünfolien mit einer Dicke von 7 µm und 15 µm hergestellt, auf die die Innenelektrodenpaste aufgedrückt wurde. Dann wurden fünf Grünfolien mit aufgedrückter Innenelektrodenpaste mit Grünfolien verlaminiert, auf die keine Innenelektrodenpaste aufgedrückt war, die Grünfolien wurden durch Kontaktboden verbunden, und sie wurden auf vorbestimmte Größe zerschnitten, um einen Grünchip zu erhalten. Die Grünfolie von 15 µm Dicke wurde als äußere Grünfolie verwendet, während die Grünfolie von 7 µm Dicke als innere Grünfolie verwendet wurde.

[0081] Anschließend wurde der Grünchip einem Prozess zum Entfernen des Bindemittels, einem Brennen und einem Tempern unter den folgenden Bedingungen unterzogen, um ein Kondensatorelement **10** herzustellen.

Bedingungen für den Prozess zum Entfernen des Bindemittels

Temperaturanstiegsrate: 15°C/Std.;
Haltetemperatur: 280°C;
Haltezeit: 8 Std. und
Atmosphäre: Luft.

Brennbedingungen

Temperaturanstiegsrate: 200°C/Std.;
Haltetemperatur: 1260°C;
Haltezeit: 2 Std.;
Abkühlrate: 300°C/Std. und
Atmosphäre: Mischgas von befeuchtetem N₂ und H₂ bei einem Sauerstoffpartialdruck von 1×10^{-4} Pa

Temperungsbedingungen

Haltetemperatur: 900°C;
Haltezeit: 9 Std.;
Abkühlrate: 300°C/Std. und
Atmosphäre: befeuchteter Stickstoff bei einem Sauerstoffpartialdruck von 1 Pa

[0082] Zum Befeuchten des Atmosphärenengases zum Brennen und Tempern wurde eine Befeuchtungseinrichtung mit einer Wassertemperatur von 35°C verwendet.

[0083] Nach dem Herstellen des Kondensatorelements **10** wurde eine Stirnfläche durch Sandstrahlen poliert, die Anschlusselektrodenpaste wurde auf die Stirnfläche aufgebracht, und die Paste wurde für 10 Minuten in einer Atmosphäre eines Mischgases von Stickstoff und Wasserstoff bei 800°C gebrannt, wodurch die Anschlusselektroden **21** und **22** hergestellt wurden. So wurden die mehrschichtigen Kondensatoren der Beispiele 1 und 2 mit dem in Fig. 1 dargestellten Aufbau erhalten. Jeder der erhaltenen mehrschichtigen Kondensatoren wies Abmessungen von 3,2 mm × 1,6 mm × 0,6 mm auf, wobei die Außen- und Innendicke einer dielektrischen Schicht 100 µm bzw. 4 µm entsprach und die Dicke jeder Innenelektrode 1,5 µm entsprach.

[0084] Zusätzlich zu den mehrschichtigen Kondensatoren der Beispiele 1 und 2 wurden scheibenförmige Proben der Beispiele zum Messen der Eigenschaften der dielektrischen Keramik hergestellt. Die scheibenförmigen Proben wurden

DE 101 21 503 A 1

auf die folgende Weise erhalten. Der Prozess zum Entfernen des Bindemittels, das Brennen und das Tempern erfolgten unter Verwendung der oben genannten dielektrischen Paste unter denselben Bedingungen wie denen zum Herstellen des mehrschichtigen Kondensators, und beide Oberflächen wurden mit InGa-Elektroden mit jeweils einem Durchmesser von 5 mm beschichtet.

- 5 [0085] Als Vergleichsbeispiele 1 und 2 zu den Beispielen 1 und 2 wurden mehrschichtige Kondensatoren und scheibenförmige Proben unter denselben Bedingungen wie für die Beispiele 1 und 2 mit der Ausnahme hergestellt, dass durch Hydrothermalsynthese synthetisierte Bariumtitanatpulver verwendet wurden und die Brenntemperatur zum Herstellen des Kondensatorelementes 1280°C betrug. Zum Vergleich sind in der Tabelle 3 auch ein Verfahren zum Synthetisieren von Bariumtitanat aus dielektrischen Pasten gemäß den Vergleichsbeispielen 1 und 2 sowie der Gehalt an Hilfskomponenten bezogen auf 100 Mol Bariumtitanat für diese Vergleichsbeispiele 1 und 2 angegeben.
[0086] Wenn das Anteilsverhältnis (Ba/Ti) von Barium zu Titan in den bei den Vergleichsbeispielen 1 und 2 verwendeten Bariumtitanatpulvern auf dieselbe Weise wie bei den Beispielen 1 und 2 gemessen wurde, betrug der Messwert 1,005. Auf dieselbe Weise wie bei den Beispielen 1 und 2 wurde die Kristallisationsfähigkeit der Bariumtitanatpulver durch Elektronenbeugung analysiert, und die Feinstruktur der Bariumtitanatpulver wurde durch ein TEM betrachtet. Die Ergebnisse der Analyse und der Betrachtung sind in den Fig. 5 bis 7 dargestellt. Fig. 5 zeigt eine Elektronenbeugungs-Photographie, Fig. 6 zeigt eine TEM-Photographie und Fig. 7 zeigt einen vergrößerten Teil der Fig. 6. Aus Fig. 5 ist es erkennbar, dass das Bariumtitanatpulver einen perfekten Einkristall bildet. Aus den Fig. 6 und 7 ist es auch erkennbar, dass das Bariumtitanatpulver Leerstellen enthält, da die Schattierungen das Vorliegen von solchen entlang einem Gitter andeuten.
20 [0087] An den mehrschichtigen Kondensatoren und den scheibenförmigen Proben gemäß den Beispielen 1 und 2 und den Vergleichsbeispielen 1 und 2 wurden Auswertungen für die Feinstrukturen und die Eigenschaften ausgeführt.

Zahlenmäßiger Anteil von Leerstellen

- 25 [0088] Eine Beobachtung wurde mittels eines TEM (JEM-2000FX von JAPAN ELECTRON OPTICS LABORATORY CO., LTD., (JEOL)) hergestellt, und es wurde der Anteil der Anzahl von Kristallteilchen mit Leerstellen zur Anzahl beobachteter Kristallteilchen (Anzahl der Teilchen mit Leerstellen/Anzahl der beobachteten Teilchen) als zahlenmäßiger Anteil von Leerstellen gemessen.

Mittlerer Kristallteilchendurchmesser

- 30 [0089] Durch ein REM (JSM-T300 von JAPAN ELECTRON OPTIC LABORATORY CO., LTD., (JEOL)) wurde eine Photographie bei der Vergrößerung 10000× aufgenommen, und der mittlere Kristallteilchendurchmesser wurde unter Verwendung eines Kreisdurchmesserverfahrens berechnet.

35 Relative Dielektrizitätskonstante (ϵ_r)

- [0090] Die Kapazität und die dielektrischen Verluste ($\tan\delta$) der scheibenförmigen Proben wurden durch ein LCR-Messgerät bei 25°C bei 1 kHz und 1 V Effektivspannung gemessen, und die relative Dielektrizitätskonstante wurde aus der Kapazität, den Elektrodenabmessungen und der Probendicke berechnet.
40

Dielektrische Durchschlagsfestigkeit bei Gleichspannung

- 45 [0091] An die mehrschichtigen Kondensatoren wurde eine Gleichspannung mit einer Spannungsanstiegsrate von 100 V/s angelegt, und die Spannung wurde als dielektrische Durchschlagsfestigkeit für Gleichspannung gemessen, wenn ein Leckstrom von 100 mA erkannt wurde oder das Element zerstört wurde.

IW-Lebensdauer

- 50 [0092] An den mehrschichtigen Kondensatoren wurde bei 200°C bei angelegtem elektrischen Gleichfeld von 15 V/ μ m ein beschleunigter Test ausgeführt, und als Lebensdauer wurde die Zeit gemessen, die verstrich, bevor der Isolationswiderstand 1 MΩ oder weniger erreichte.

Temperaturkoeffizient der Kapazität

- 55 [0093] Die Kapazität der mehrschichtigen Kondensatoren wurde durch ein LCR-Messgerät (YHP4284A) bei 55°C, 125°C und 150°C bei einer Messspannung von 1 V gemessen, und die Änderungsrate der Kapazität wurde bei einer Bezugstemperatur von 25°C untersucht.

- [0094] Die Messergebnisse sind in der Tabelle 4 angegeben, und TEM-Photographien für das Beispiel 1 und das Vergleichsbeispiel 1 sind in den Fig. 8 bis 11 dargestellt. Fig. 8 zeigt eine TEM-Photographie des Beispiels 1, Fig. 9 zeigt einen vergrößerten Teil der Fig. 8, Fig. 10 zeigt eine TEM-Photographie des Vergleichsbeispiels 1 und Fig. 11 zeigt einen vergrößerten Teil der Fig. 10. Die mittleren Kristallteilchendurchmesser der Beispiele 1 und 2 und der Vergleichsbeispiele 1 und 2 betrugen ungefähr 0,5 μ m.
60

65

DE 101 21 503 A 1

Tabelle 4

	Zahlenmäßiger Anteil von Leerstellen Anzahl von Teilchen mit Leerstellen/Anzahl beobachteter Teilchen	Relative Dielektrizitätskonstante ϵ_r	Dielektrische Durchschlags-Gleichspannung (V)
Beispiel 1	3/51	1953	1836
Vergleichsbeispiel 1	35/65	2228	1578
Beispiel 2	3/33	1767	1365
Vergleichsbeispiel 2	31/50	1973	1352

	IW-Lebensdauer (Std.)	Änderungsrate der Kapazität (%)		
		-55°C	125°C	150°C
Beispiel 1	250	-3.7	-1.9	-20.9
Vergleichsbeispiel 1	42	-2.6	-1.1	-25.5
Beispiel 2	546	-4.8	0.5	-18.0
Vergleichsbeispiel 2	128	-3.0	0.8	-22.7

[0095] Wie es aus den Fig. 8 bis 11 erkennbar ist, zeigten die Beispiele einen niedrigen zahlenmäßigen Anteil von Leerstellen, wohingegen die Vergleichsbeispiele diesbezüglich einen großen Wert zeigten. Genauer gesagt, betrug der zahlenmäßige Anteil von Leerstellen bei den Beispielen 10%, wohingegen dieser Wert bei den Vergleichsbeispielen über 50% lag. Wie es aus der Tabelle 4 erkennbar ist, konnte durch die Beispiele, im Vergleich zu den Vergleichsbeispielen, die IW-Lebensdauer stark verbessert werden, und es konnte auch bei Temperaturen über 125°C die Änderungsrate der Kapazität gesenkt werden. Die Beispiele genügen dabei den X7R-Eigenschaften gemäß den EIA-Standards. Ferner konnte mit den Beispielen eine relative Dielektrizitätskonstante von über 1000, was hervorragende Werte sind, erzielt werden, und es konnte eine dielektrische Durchschlags-Gleichspannung mit Werten erzielt werden, die gleich gut oder besser als bei den Vergleichsbeispielen waren.

[0096] Anders gesagt, zeigte es sich, dass eine Verringerung des zahlenmäßigen Anteils von Leerstellen in einer dielektrischen Keramik eine starke Verbesserung der IW-Lebensdauer und eine Abflachung des Temperaturkoeffizienten der Kapazität bei hoher Temperatur erlaubt. Es ergab sich auch, dass es die Verwendung durch einen Oxalatprozess synthetisierten Bariumtititanatpulvern erlaubt, den zahlenmäßigen Anteil von Leerstellen in einer dielektrischen Keramik zu senken.

Beispiele 3 bis 6

[0097] Als Beispiele 3 bis 6 wurden mehrschichtige Kondensatoren und scheibenförmige Proben unter denselben Bedingungen wie für die Beispiele 1 und 2 mit der Ausnahme hergestellt, dass die Brenntemperaturen zum Herstellen von Gemischen von Ausgangsmaterialpulvern für die dielektrische Paste und das Kondensatorelement 10 geändert wurden. Das Gemisch der Bariumtititanatpulver für die dielektrische Paste wurde auf dieselbe Weise wie bei den Beispielen 1 und 2 mit der Ausnahme hergestellt, dass als Ausgangsmaterialien für die vierte und sechste Hilfskomponente Pulver von Ytterbiumoxid (Yb_2O_3) bzw. Calciumzirkonat ($CaZrO_3$) zugesetzt wurden und dass der Anteil im Gemisch der Ausgangsmaterialpulver so eingestellt wurde, dass der Anteil an Hilfskomponenten bezogen auf 100 Mol Bariumtititanatpulver den in der Tabelle 5 aufgelisteten Werten entsprach. Der Anteil von Ytterbium in der vierten Hilfskomponente entspricht dem auf Ytteriumatome bezogenen Wert, der Anteil von Calcium und Zirkonium in der sechsten Hilfskomponente entspricht dem auf Oxide bezogenen Wert, und der Anteil der anderen Elemente entspricht den in der Tabelle 3 aufgelisteten Werten.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

55

60

65

DE 101 21 503 A 1

Tabelle 5

	Verfahren zum Synthetisieren von BaTiO ₃	Anteil bezogen auf 100 Mol von BaTiO ₃ (Mol)							
		MgO	(BaCa)SiO ₃	V ₂ O ₅	Yb	Y	MnO	CaZrO ₃	
5	Beispiel 3	Oxalatprozess	0.90	3.0	0.10	4.26	4.00	0.375	2.0
10	Vergleichs- beispiel 3	Hydrothermal- synthese	0.90	3.0	0.10	4.26	4.00	0.375	2.0
15	Beispiel 4	Oxalatprozess	0.90	3.0	0.10	3.50	4.00	0.375	2.0
20	Vergleichs- beispiel 4	Hydrothermal- synthese	0.90	3.0	0.10	3.50	4.00	0.375	2.0
25	Beispiel 5	Oxalatprozess	0.90	3.0	0.10	4.26	4.00	0.375	1.5
30	Vergleichs- beispiel 5	Hydrothermal- synthese	0.90	3.0	0.10	4.26	4.00	0.375	1.5
35	Beispiel 6	Oxalatprozess	0.90	3.0	0.10	3.50	4.00	0.375	1.5
40	Vergleichs- beispiel 6	Hydrothermal- synthese	0.90	3.0	0.10	3.50	4.00	0.375	1.5

[0098] Die Calciumzirkonatpulver wurden auf die folgende Weise hergestellt: Calciumcarbonat (CaCO₃) und Zirkoniumoxid (ZrO₃) wurden mit einer Kugelmühle für 16 Stunden nass gemischt und dann getrocknet, woraufhin das sich ergebende Gemisch bei 1150°C in Luft gebrannt wurde und dann das Gemisch erneut für 24 Stunden mit einer Kugelmühle nass gemahlen wurde. Die Brenntemperatur zum Herstellen des Kondensatorelementes 10 betrug bei den Beispielen 3 und 5 1340°C und bei den Beispielen 4 und 6 1320°C. Die Beispiele 3 und 5 sind mit den Beispielen 4 und 6 mit der Ausnahme der Menge zugemischten Ytterbiumoxids als Ausgangsmaterial der vierten Hilfskomponente sowie mit Ausnahme der Brenntemperatur identisch. Die Beispiele 3 und 4 sind mit den Beispielen 5 und 6 mit der Ausnahme der Menge an zugemischtem Calciumzirkonat als Ausgangsmaterial der sechsten Hilfskomponente identisch.

[0099] Als Vergleichsbeispiele 3 bis 6 zu den Beispielen 3 bis 6 wurden mehrschichtige Kondensatoren und scheibenförmige Proben unter denselben Bedingungen wie für die Beispiele 3 bis 6 mit der Ausnahme hergestellt, dass durch Hydrothermalsynthese synthetisierte Bariumtitanatpulver verwendet wurden. Zum Vergleich sind in der Tabelle 5 auch ein Verfahren zum Synthetisieren von Bariumtitanat aus dielektrischen Pasten der Vergleichsbeispiele 3 bis 6 und der Anteil der Hilfskomponenten bezogen auf 100 Mol Bariumtitanat bei diesen Vergleichsbeispielen 3 bis 6 dargestellt.

[0100] An den mehrschichtigen Kondensatoren und scheibenförmigen Proben der Beispiele 3 bis 6 und der Vergleichsbeispiele 3 bis 6 wurden Auswertungen der Feinstruktur und der Eigenschaften auf dieselbe Weise wie bei den Beispielen 1 und 2 ausgeführt. Die Auswertungsergebnisse sind in der Tabelle 6 angegeben, und TEM-Photographien des Beispiels 3 und des Vergleichsbeispiels 3 sind in den Fig. 12 bis 15 gezeigt. Fig. 12 zeigt die TEM-Photographie des Beispiels 3, Fig. 13 zeigt einen vergrößerten Teil der Fig. 12, Fig. 14 zeigt die TEM-Photographie des Vergleichsbeispiels 3 und Fig. 15 zeigt einen vergrößerten Teil der Fig. 14.

50

55

60

65

DE 101 21 503 A 1

Tabelle 6

	Zahlenmäßiger Anteil von Leerstellen Anteil von Teilchen mit Leerstellen/Anzahl beobachteter Teilchen	Relative Dielektrizitätskonstante ϵ_r	Dielektrische Durchschlagsgleichspannung (V)
Beispiel 3	1/54	1753	790
Vergleichsbeispiel 3	38/55	1563	791
Beispiel 4	4/56	1661	1912
Vergleichsbeispiel 4	23/41	1728	1737
Beispiel 5	2/49	1449	734
Vergleichsbeispiel 5	29/48	1339	714
Beispiel 6	3/51	1670	1377
Vergleichsbeispiel 6	28/54	1768	1232

	IW-Lebensdauer (Std.)	Änderungsrate der Kapazität (%)		
		-55°C	125°C	150°C
Beispiel 3	42	-5.0	-1.5	-6.9
Vergleichsbeispiel 3	13	-2.1	-3.2	-9.0
Beispiel 4	33	-5.6	-0.01	-5.6
Vergleichsbeispiel 4	19	2.5	-31.5	-33.1
Beispiel 5	58	-4.9	-1.7	-6.8
Vergleichsbeispiel 5	48	-2.4	-2.8	-8.8
Beispiel 6	54	-5.4	0.9	-5.8
Vergleichsbeispiel 6	42	-3.4	-0.3	-6.5

[0101] Aus den Fig. 12 bis 15 und der Tabelle 6 ist es erkennbar, dass mit den Beispielen 3 bis 6 dieselben Ergebnisse wie mit den Beispielen 1 und 2 erzielt werden können. Die Beispiele 3 bis 6 erfüllen die X8R-Eigenschaften gemäß den EIA-Standards. Anders gesagt, zeigte es sich, dass selbst dann, wenn die Zusammensetzung der dielektrischen Keramiken geändert wird, dieselben Effekte durch eine Verringerung des zahlenmäßigen Anteils von Leerstellen erzielt werden können. Es zeigte sich auch, dass es die Verwendung von durch einen Oxalatprozess synthetisierten Bariumtitanatpulvern erleichtert, den zahlenmäßigen Anteil von Leerstellen in dielektrischen Keramiken zu senken.

Beispiele 7 und 8

[0102] Als Beispiele 7 und 8 wurden mehrschichtige Kondensatoren und scheibenförmige Proben unter denselben Bedingungen wie für das Beispiel 1 mit der Ausnahme hergestellt, dass das Zusammensetzungsvorhältnis (Ba/Ti) und der mittlere Teilchendurchmesser der verwendeten Bariumtitanatpulver geändert wurden. Wie es in der Tabelle 7 dargestellt ist, wurden beim Beispiel 7 Bariumtitanatpulver mit einem Zusammensetzungsvorhältnis (Ba/Ti) von 0,998 und einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,7 µm verwendet, während beim Beispiel 8 Bariumtitanatpulver mit einem Zusammensetzungsvorhältnis (Ba/Ti) von 1,006 und einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,25 µm verwendet wurden. Das Zusammensetzungsvorhältnis (Ba/Ti) und der mittlere Teilchendurchmesser der beim Beispiel 1 und beim Vergleichsbeispiel 1 verwendeten Bariumtitanatpulver sind in der Tabelle 7 ebenfalls dargestellt.

DE 101 21 503 A 1

Tabelle 7

BaTiO₃-Pulver			
	Synthese- verfahren	Zusammensetz.- verhältn. Ba/Ti	mittl. Teilchen- durchmesser (μm)
Beispiel 7	Oxalatproz.	0,998	0,7
Beispiel 8	Oxalatproz.	1,006	0,25
Beispiel 1	Oxalatproz.	1,004	0,4
Vergleichs- beispiel 1	Hydrothermal- synthese	1,005	0,4

[0103] An den mehrschichtigen Kondensatoren und den scheibenförmigen Proben gemäß den Beispielen 7 und 8 wurden auf dieselbe Weise wie beim Beispiel 1 Auswertungen hinsichtlich der Feinstruktur und der Eigenschaften vorgenommen. Die Auswertungsergebnisse sind in der Tabelle 8 im Vergleich zu den Ergebnissen gemäß dem Beispiel 1 und dem Vergleichsbeispiel 1 dargestellt.

Tabelle 8

	Zahlenmäßiger Anteil von Leerstellen Anteil v. Teilchen mit Leerstellen/ Anzahl beobachtet. Teilchen	Mittlerer Kristall- teilchen- durchmesser (μm)	Relative Dielektri- zitäts- konstante ϵ_r	Dielektrische Durchschlags- gleichspannung (V)
Beispiel 7	1/32	0.8	2913	1114
Beispiel 8	2/63	0.35	1540	1883
Beispiel 9	3/51	0.5	1953	1836
Vergleichs- beispiel 1	35/65	0.5	2228	1578

	IW-Lebensdauer (Std.)	Änderungsrate der Kapazität (%)		
		-55°C	125°C	150°C
Beispiel 7	49	-6.7	3.4	-18.2
Beispiel 8	722	-1.1	-13.2	-31.3
Beispiel 1	250	-3.7	-1.9	-20.9
Vergleichs- beispiel 1	42	-2.6	-1.1	-25.5

[0104] Wie es aus der Tabelle 8 erkennbar ist, ist die IW-Lebensdauer beim Beispiel 1 stärker verbessert als beim Beispiel 7, jedoch ist die Verbesserung beim Beispiel 8 noch besser als die beim Beispiel 1. Darüber hinaus war der mittlere Kristallteilchendurchmesser beim Beispiel 1 kleiner als beim Beispiel 7, während er beim Beispiel 8 noch kleiner war. Anders gesagt, zeigt es sich, dass ein mittlerer Kristallteilchendurchmesser von 0,7 μm oder weniger eine starke Verbesserung der IW-Lebensdauer erlaubt. Es zeigte sich auch, dass die Verwendung von Bariumtititanatpulvern mit einem Zusammensetzungsverhältnis (Ba/Ti) von mehr als 1 oder solchen mit einem Teilchendurchmesser von weniger als 0,7 μm das Verringern des mittleren Kristallteilchendurchmessers der dielektrischen Keramik auf 0,7 μm oder weniger erleichtert, wodurch die IW-Lebensdauer noch stärker verbessert werden kann.

[0105] Obwohl es hier nicht im Einzelnen beschrieben ist, können dieselben Ergebnisse wie bei den oben genannten Beispielen auch dann verwendet werden, wenn für die erste bis siebte Hilfskomponente andere Materialien verwendet werden. Darüber hinaus können dieselben Wirkungen wie bei den obigen Beispielen auch dann erzielt werden, wenn durch ein Festphasenverfahren synthetisierte Bariumtititanatpulver verwendet werden.

[0106] Bei den vorstehenden Ausführungsbeispielen und Materialbeispielen erfolgte eine Beschreibung für eine dielektrische Keramik mit einer ersten bis vierten Hilfskomponente zusätzlich zu Bariumtititanat, das die Hauptkomponente

DE 101 21 503 A 1

bildet, und ferner bei Bedarf mit einer fünften bis siebten Hilfskomponente, jedoch ist die Erfindung in weitem Umfang bei anderen dielektrischen Keramiken anwendbar, die diese Hilfskomponenten nicht enthalten, solange sie Bariumtitanat enthalten.

[0107] Bei den vorstehenden Ausführungsbeispielen und Materialbeispielen erfolgte die Beschreibung für den Fall, dass die dielektrischen Keramiken in mehrschichtigen Kondensatoren verwendet werden, jedoch kann die Erfindung bei anderen elektronischen Bauteilen mit dielektrischen Schichten angewandt werden, z. B. bei einer mehrschichtigen keramischen Drossel, einem mehrschichtigen keramischen Varistor oder einem LC-Filter, wobei dieselben Wirkungen erzielt werden.

[0108] Wie oben beschrieben, beträgt bei einer erfundungsgemäßen dielektrischen Keramik der zahlenmäßige Anteil von Leerstellen 10% oder weniger, wodurch die IW-Lebensdauer verbessert werden kann und darüber hinaus der Temperaturkoeffizient der Kapazität bei hohen Temperaturen abgeflacht werden kann.

[0109] Bei einer dielektrischen Keramik gemäß einer Erscheinungsform der Erfindung beträgt der mittlere Kristallteilchendurchmesser mehr als 0,1 µm und nicht mehr als 0,7 µm, wodurch es möglich ist, die IW-Lebensdauer weiter zu verbessern, während der Temperaturkoeffizient der Kapazität erhalten bleibt.

[0110] Bei einer dielektrischen Keramik gemäß einer anderen Erscheinungsform der Erfindung werden Ausgangsmaterialpulver von Bariumtitanat, die durch einen Oxalatprozess oder einen Festphasenprozess synthetisiert wurden, verwendet, wodurch der zahlenmäßige Anteil von Kristallteilchen mit Leerstellen leicht verringert werden kann. Dadurch kann die IW-Lebensdauer leicht verbessert werden, und der Temperaturkoeffizient der Kapazität kann bei hohen Temperaturen auf einfache Weise abgeflacht werden.

[0111] Bei einer dielektrischen Keramik gemäß noch einer anderen Erscheinungsform der Erfindung werden Ausgangsmaterialpulver von Bariumtitanat mit einem mittleren Teilchendurchmesser nicht unter 0,1 µm und unter 0,7 µm verwendet, wodurch sich der mittlere Kristallteilchendurchmesser der dielektrischen Keramik leicht innerhalb eines vorbestimmten Bereichs befinden kann. Daher kann die IW-Lebensdauer auf einfache Weise noch weiter verbessert werden.

[0112] Bei einer dielektrischen Keramik gemäß einer weiteren Erscheinungsform der Erfindung werden Ausgangsmaterialpulver von Bariumtitanat mit einem Zusammensetzungsverhältnis (Ba/ Ti) von Barium zu Titanat von mehr als 1 und weniger als 1,007 verwendet, wodurch es möglich ist, auf einfache Weise den mittleren Teilchendurchmesser auf einen vorbestimmten Bereich zu verringern und die Widerstandsabsenkung zu verbessern, während das Kristallisierungsvermögen des Bariumtitanatpulvers erhalten bleibt.

[0113] Bei einem erfundungsgemäßen elektronischen Bauteil ist eine dielektrische Schicht vorhanden, die die erfundungsgemäße dielektrische Keramik enthält, wodurch die IW-Lebensdauer und der Temperaturkoeffizient der Kapazität bei hohen Temperaturen verbessert werden können, so dass die Zuverlässigkeit bei hohen Temperaturen verbessert ist. Darüber hinaus kann das elektronische Bauteil dünner und/oder mit erhöhter Kapazität ausgebildet werden; es ist bei hohen Temperaturen einsetzbar.

Patentansprüche

35

1. Dielektrische Keramik mit Bariumtitanat als Hauptkomponente, **dadurch gekennzeichnet**, dass der zahlenmäßige Anteil von Kristallteilchen mit Leerstellen 10% oder weniger beträgt.

2. Dielektrische Keramik nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch
eine erste Hilfskomponente, die mindestens eines der Elemente Magnesium (Mg), Calcium (Ca), Barium (Ba), Strontium (Sr) und Ohrom (Cr) enthält;

eine zweite Hilfskomponente, die Siliciumoxid enthält;
eine dritte Hilfskomponente, die mindestens eines der Elemente Vanadium (V), Molybdän (Mo) und Wolfram (W) enthält; und

eine vierte Hilfskomponente, die mindestens eines der Elemente Erbium (Er), Thulium (Tm), Ytterbium (Yb), Yttrium (Y), Disprosium (Dy) und Holmium (Ho) enthält.

3. Dielektrische Keramik nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der mittlere Kristallteilchendurchmesser derselben mehr als 0,1 µm und nicht mehr als 0,7 µm beträgt.

4. Dielektrische Keramik nach einem der Ansprüche 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass die zweite Hilfskomponente ferner ein Oxid mindestens eines der Elemente Barium, Calcium, Strontium, Magnesium, Lithium (Li) und Bor (B) enthält und als Sinterhilfsstoff wirkt.

5. Dielektrische Keramik nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sie unter Verwendung von Elektronenbeugungs-Photographien als Ausgangsmaterial hergestellt wird, die durch einen Oxalatprozess oder ein Festphasenverfahren synthetisiert wurden.

6. Dielektrische Keramik nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Bariumtitanatpulver einen mittleren Teilchendurchmesser nicht unter 0,1 µm und unter 0,7 µm aufweisen.

7. Dielektrische Keramik nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Bariumtitanatpulver ein Zusammensetzungsverhältnis (Ba/Ti) von Barium zu Titan von mehr als 1 und weniger als 1,007 aufweisen.

8. Elektronisches Bauteil, das eine dielektrische Keramik enthält, dadurch gekennzeichnet, dass die dielektrische Keramik eine solche gemäß einem der vorstehenden Ansprüche ist.

60

Hierzu 15 Seite(n) Zeichnungen

65

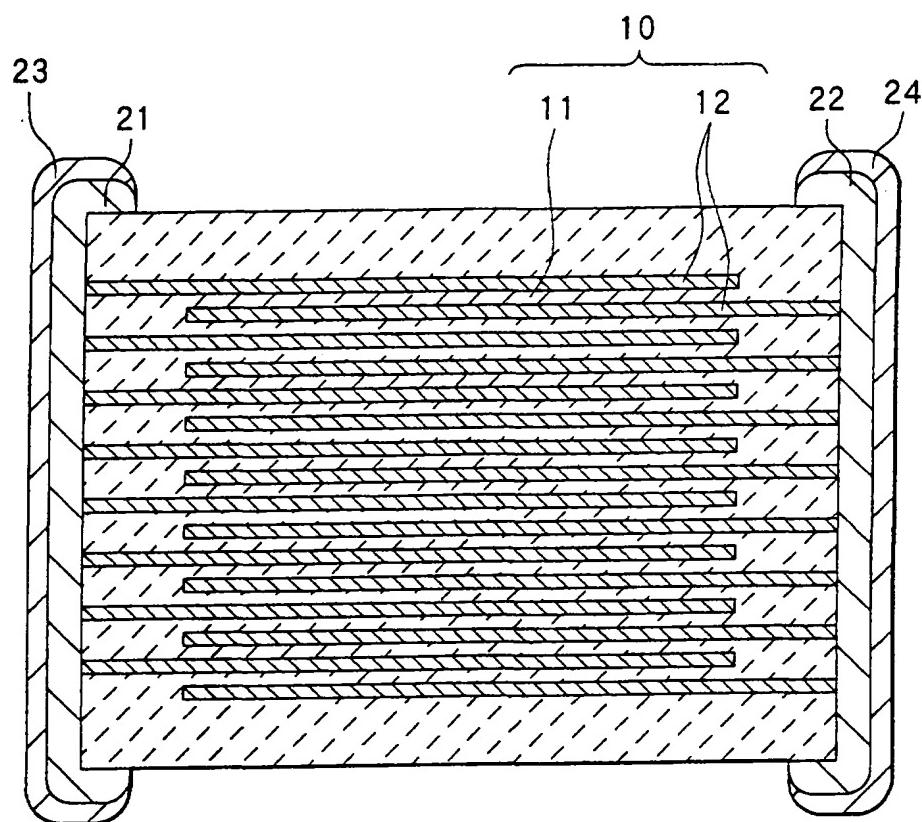


FIG.1

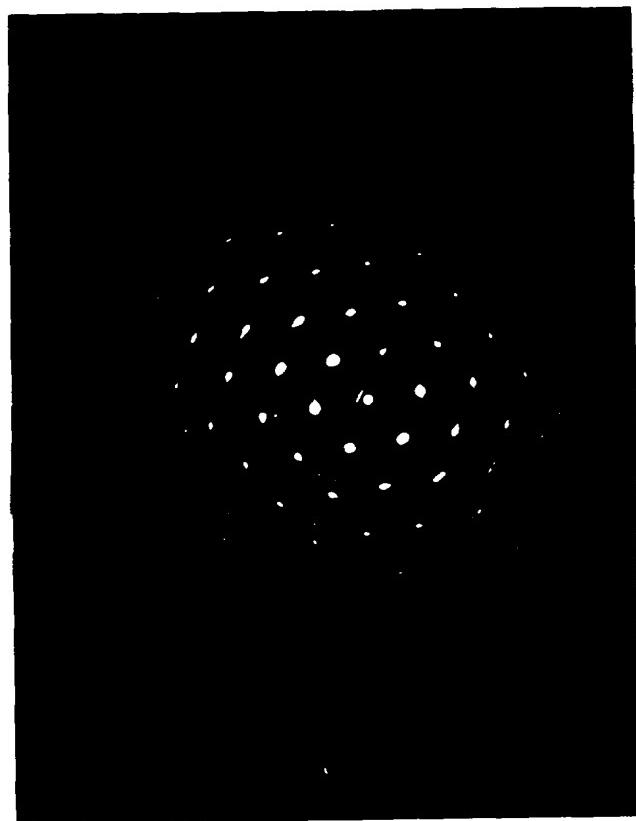


FIG.2

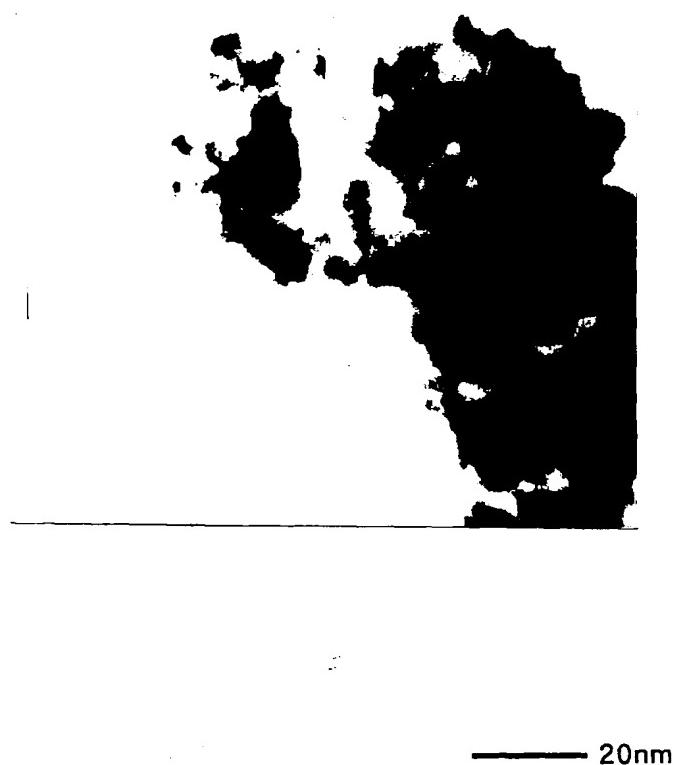


FIG.3



FIG.4

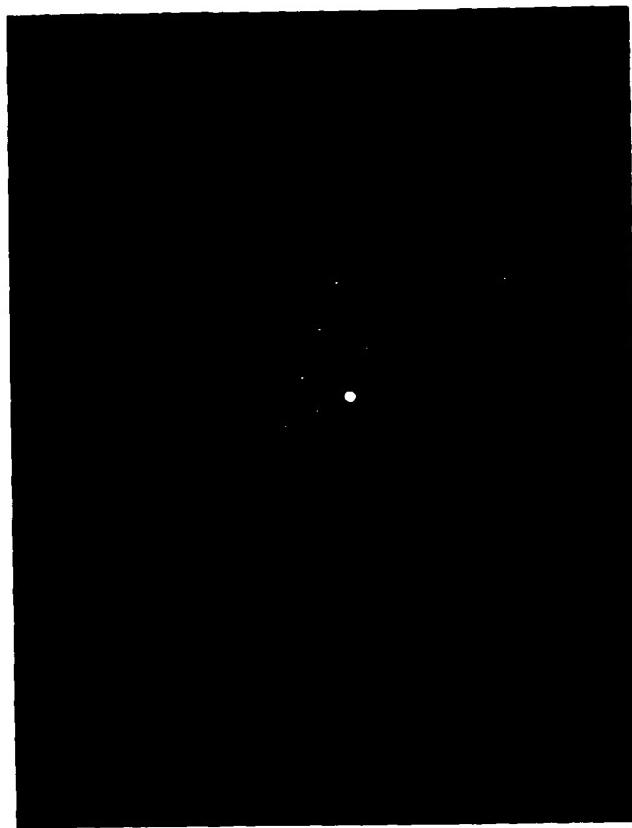


FIG.5

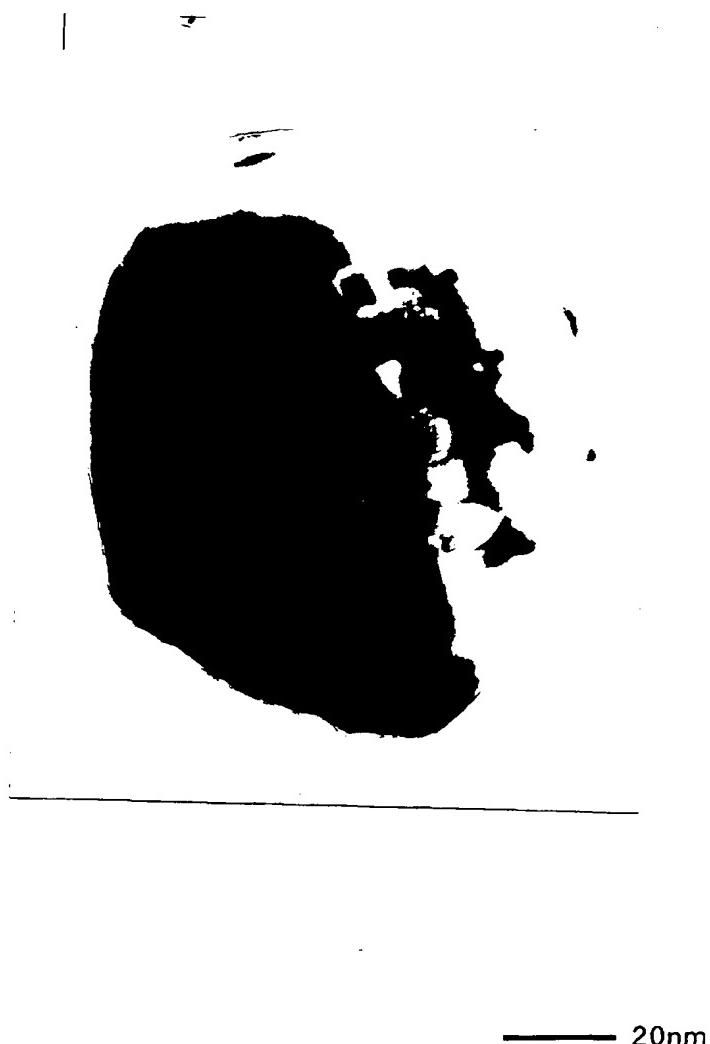


FIG.6



FIG.7



— 200nm

FIG.8



— 100nm

FIG.9



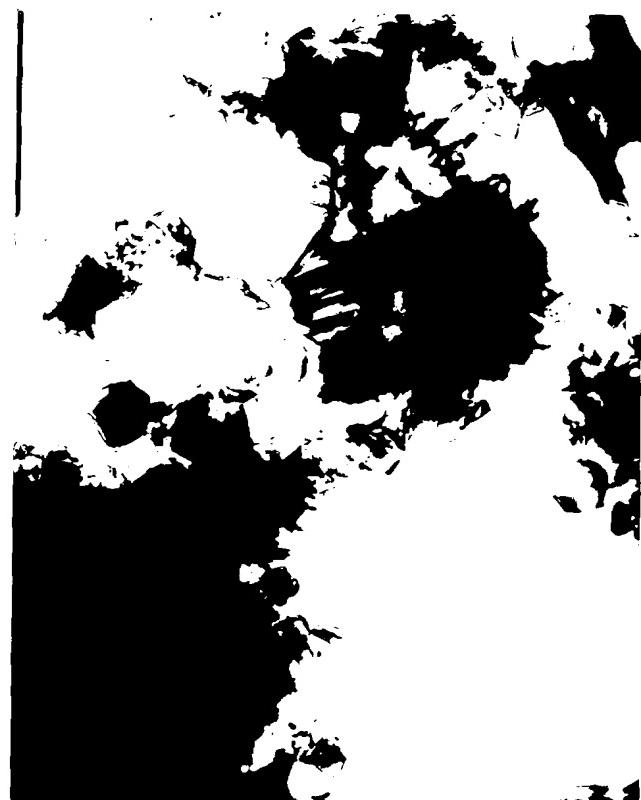
— 200nm

FIG.10



— 100nm

FIG.11



— 200nm

FIG.12



— 100nm

FIG.13



— 500nm

FIG.14



— 100nm

FIG.15